

6231

⑬



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 017 986  
A1

⑫

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 80102059.5

⑤ Int. Cl. 2: C 08 F 218/08, C 08 F 220/18,  
C 09 J 3/14

⑱ Anmeldetag: 17.04.80

VAc IE / Acrylat  
mit Emulsion

C 4.3

Wa 7850  
US-17 4,322,516

⑳ Priorität: 19.04.79 DE 2915887 (6.80)

⑦1 Anmelder: WACKER-CHEMIE GMBH,  
Prinzregentenstrasse 22, D-8000 München 22 (DE)

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.10.80  
Patentblatt 80/22

CC

⑧4 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦2 Erfinder: Wiest, Hubert, Dr., Schweitzer Strasse 6,  
D-8263 Burghausen (DE)  
Erfinder: Weissgerber, Rudolf, Dr., Gluckstrasse 2,  
D-8263 Burghausen (DE)  
Erfinder: Lieb, Erwin, Glonner Strasse 2,  
D-8263 Burghausen (DE)

⑤4 Copolymerisate von Acrylestern, Vinylacetat und Äthylen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Haftkleber.

⑤7 Die Erfindung betrifft Copolymerisate aus 30 bis 69 Gew.-% Acrylestern, 20 bis 55 Gew.-% Vinylacetat, 10 bis 30 Gew.-% Äthylen, 0,5 bis 8 Gew.-% Amide äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Glasübergangstemperaturen von -20 bis -60° C und K-Werten von 50 bis 180, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und Haftkleber, die diese Copolymerisate enthalten.

Ins der EP-17 17586 nach  
Vinylacetat - Ethylen - Acrylpolymerisat  
mit einem Anteil von 20-60%  
Acrylsäureestern bekannt, welche auf  
eine der Zusatzbestandteile  
Hure mit Oberflächenaktivem

EP 0 017 986 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

0017986

WACKER - CHEMIE  
G M B H

München, den 15.1.1979  
LC-PAT/Dr.Rö/we

Wa 7850-L **BEZEICHNUNG GEÄNDERT**  
===== siehe Titelseite

Copolymerisate auf der Basis von Acrylestern,  
Vinylacetat und Äthylen

Es sind zahlreiche Copolymerisate mit den verschiedensten Zusammensetzungen und mit den verschiedensten Anwendungen bekannt. Je nachdem, welche der vielen bekannten Monomeren copolymerisiert werden, kann das Eigenschaftsbild der entstehenden Polymeren beeinflusst werden. Dabei spielt auch die Menge, in der die einzelnen Monomeren im Verhältnis zu anderen Monomeren eingesetzt werden, eine entscheidende Rolle. Bekannt sind beispielsweise Äthylenvinylester-, Äthylenacrylestercopolymerisate sowie auch Terpolymere verschiedener Zusammensetzung. Typische Verwendungsgebiete solcher Produkte sind Textilappreturen, Papierbeschichtungen, Bindemittel für Anstriche und Klebstoffe. Bei der Verwendung von Äthylenvinylacetat- und Äthylenacrylestercopolymerisaten als Haftkleber ist es notwendig, zusätzlich klebrigmachende Harze einzusetzen. Solche Kombinationen neigen jedoch zum Altern und Verspröden und zum Abwandern des klebrigmachenden Anteils in poröse Substrate.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, aus der Vielzahl von bekannten Monomeren ein genau definiertes neues Copolymeres zu finden, welches insbesondere gute Eigenschaften bei der Verwendung als Haftkleber aufzeigt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Erfindungsgegenstand ist ein Copolymerisat aus

- a) 10 - 30 Gew.% Äthylen
- b) 30 - 69 Gew.% Acrylsäureester von Alkoholen mit  
4 bis 12 Kohlenstoffatomen
- 5 c) 20 - 55 Gew.% Vinylacetat
- d) 0,5 - 8 Gew.% Monomere der allgem. Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}'-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{N}(\text{R}'')_2$   
wobei  $\text{R}' = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$   
 $\text{R}'' = \text{H}$  oder Alkyl mit  $\text{C}_1 - \text{C}_3$ , ggf. substi-  
tuiert, ist
- 10 e) 0 - 8 Gew.% weiterer olefinisch ungesättigter Monomere  
mit einer Glasübergangstemperatur von  $-20$  bis  $-60^\circ \text{C}$  und einem K-  
Wert nach Fikentscher, gemessen in Tetrahydrofuran, von 50 bis 180.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Haftkleber enthaltend  
15 das soeben beschriebene Copolymere.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine wäßrige Haftkleber-  
dispersion, enthaltend

- 40 - 65 Gew.%, bezogen auf Dispersion des eben beschriebenen  
20 Copolymeren
- 1,5 - 8 Gew.%, bezogen auf Copolymere von Emulgatoren und/oder  
Schutzkolloid
- 34 - 59 Gew.%, bezogen auf Dispersion an Wasser.

- 25 Das erfindungsgemäße Copolymere zeigt ein Eigenschaftsbild, welches  
auf eine hervorragende Eignung des Copolymeren als Haftkleber hin-  
weist. Insbesondere der Einfluß der Komponente d) auf das Gesamt-  
copolymere bringt dieses Eigenschaftsbild. Die Haftkleber aus die-  
sen Copolymeren weisen eine sehr starke Kohäsion auf, d.h. ein  
30 Spalten innerhalb der Klebstoffschicht tritt nicht auf. Zudem sind  
die notwendigen ausgezeichneten Klebrigkeitseigenschaften und  
Adhäsionseigenschaften in hohem Maße vorhanden. Auch die geforderte  
Alterungsbeständigkeit weisen die Copolymeren auf. Es muß als  
überraschend angesehen werden, daß die Einpolymerisation von ge-  
35 ringen Mengen der Komponente d) derartig günstig auf das Gesamt-  
copolymere wirken.

Hergestellt werden die Copolymeren durch radikalische Polymerisation der Komponenten b), c), d) und e) in den angegebenen Mengen unter einem Äthylendruck von 20 bis 120 bar bei 10 bis 100° C in einem Druckgefäß. Die Polymerisation kann grundsätzlich in Masse, in Lösung, bevorzugt jedoch in wäßriger Emulsion, durchgeführt werden.

Als Komponente b) sind die Acrylester von Alkoholen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen geeignet. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die 6 bis 9 Kohlenstoffatome haben, insbesondere das wohlfeile 2-Äthylhexylacrylat. Weitere Beispiele solcher Acrylester sind Butylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat, n-Decylacrylat und Dodecylacrylat. Die verwendeten Gewichtsmengen liegen bei 30 bis 69 Gew.%, vorzugsweise bei 30 bis 60 Gew.%. Das Vinylacetat, die Komponente c), wird in Mengen von 20 bis 55 Gew.% einpolymerisiert, vorzugsweise in Mengen von 25 bis 50 Gew.%.

Die Komponente d) ist durch die allgemeine Formel definiert. Es handelt sich, chemisch gesehen, um Acrylsäure oder Methacrylsäureamide. Bevorzugt ist dabei das Acrylamid und das Methacrylamid ohne Substitutionen. Beide können jedoch an dem Stickstoff mit Alkylresten bis zu 3 Kohlenstoffatomen substituiert sein, z.B. Methyl, Äthyl, Propyl. Jedoch auch diese Alkylreste können substituiert sein. Beispielsweise durch Hydroxylgruppen, wie  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , oder Äthergruppen, wie  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , n-Acylgruppen, beispielsweise  $\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ . Von den beiden Wasserstoffen am Acrylamid oder am Methacrylamid ist bevorzugt nur einer substituiert. Generell können jedoch beide substituiert sein und zwar mit gleichen oder verschiedenen Substituenten. Die eingesetzten Mengen sind üblicherweise 0,5 bis 8 Gew.%, vorzugsweise 1,5 bis 6 Gew.%.

Die Komponenten b), c) und d) polymerisieren praktisch quantitativ in das Copolymere ein, so daß ihre eingesetzte Menge voll im Copolymeren wiederzufinden ist. Die Menge der Komponente a), das Äthylen, wird durch die Anwendung des Drucks gesteuert. Im allgemeinen werden Drücke zwischen 20 und 120 bar eingesetzt.

Zu diesen vier bisher beschriebenen Monomeren können auch weitere Monomere (Komponente e)) eingesetzt werden. Diese weiteren Monomeren lassen sich in drei wesentliche Gruppen teilen. Zum einen kommen mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbare Monomere in Frage. Bevorzugt sind dabei  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure bzw. deren Salze. Auch Crotonsäure kann in diesem Zusammenhang verwendet werden. Weitere Beispiele für wasserlösliche Monomere sind Vinylsulfonsäure und ihre Salze, N-Vinyl-N-Methylacetamid und N-Vinylpyrrolidon. Die zweite Gruppe der Monomeren als Komponente e) sind mehrfach olefinisch ungesättigte Monomere, wie z.B. Diallyladipat, Triallylcyanurat, Butandioldiacrylat und Allyl(meth)acrylat. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0 bis 2 % verwendet. Als dritte Gruppe der Komponente e) seien monomerlösliche Monomere erwähnt. Beispiele sind Vinyläther, Styrol, Methacrylat, z.B. Methylmethacrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Hydroxyäthylacrylat und Hydroxypropylacrylat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Die Monomeren e) werden in Mengen von 0 bis 5 Gew.% im allgemeinen verwendet. Es sind damit keine Monomeren gemeint, die bereits unter a) bis d) aufgeführt sind.

Die Polymerisation wird in üblichen Druckgefäßen durchgeführt. Die Monomeren können dabei insgesamt vorgelegt werden oder nur teilweise vorgelegt und der Rest dosiert werden. Bevorzugt werden Comonomere, wie die Acrylester, die rasch in das Polymere eingebaut werden, verzögert dosiert. Der Äthyldruck in Höhe von 20 bis 120 bar kann über die ganze Polymerisation konstant gehalten werden unter Nachpressen von Äthylen oder er kann variiert werden. Diese generellen Maßnahmen gelten für alle Polymerisationsarten.

Bei der Lösungspolymerisation kommen Lösungsmittel in Frage, wie z.B. Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Ester, Ketone, Toluol, Xylol, flüssige Kohlenwasserstoffe sowie deren Gemische.

\* vorzugsweise

Als Radikalbildner (0,05 bis 3 Gew.%) seien in diesem Zusammenhang Azo- oder Peroxidverbindungen genannt, z.B. Azoisobutyronitril, Laurylperoxid, t.-Butylhydroperoxid, t.-Butylperpivalat, Benzoylperoxid, Diisopropylperoxidicarbonat sowie auch Redoxsysteme, die zusätzlich ein Reduktionsmittel, wie Amine, Hydrazine oder Sulfinsäuren enthalten. Die gleichen Radikalbildner sind auch für die Masse-Polymerisation von Bedeutung.

Bevorzugt ist jedoch die Herstellung des Copolymeren durch Polymerisation der Komponenten b) bis e) in den angegebenen Mengen in wäßriger Emulsion in Gegenwart von 1,5 bis 8 Gew.% Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden sowie Radikalbildner unter einem Äthylendruck von 20 bis 120 bar und einer Temperatur von 10 bis 90° C in einem Druckgefäß.

Bei dieser Emulsionspolymerisation wird bevorzugt die Komponente d) vor Beginn der Polymerisation im Druckgefäß insgesamt vorgelegt.

Die Dispersionen besitzen im allgemeinen einen Festgehalt von 40 bis 65 Gew.%. Dispergiermittel können alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Emulgatoren und Schutzkolloide sein. Dabei ist es möglich, Schutzkolloide allein, Emulgatoren allein und auch Gemische aus Emulgatoren mit Schutzkolloiden zu verwenden. Die Gesamtmenge beträgt dabei meistens 1,5 bis 8 Gew.%, bezogen auf Polymeres. Als Beispiele der Schutzkolloide seien genannt: Polyvinylalkohol, teilacetylierte Polyvinylalkohole, wasserlösliche Cellulosederivate, wie Hydroxyäthyl-, Hydroxypropyl-, Methyl- oder Carboxymethylcellulosen, wasserlösliche Stärkeäther, Polyacrylsäure oder wasserlösliche Polyacrylsäurecopolymerisate mit (Meth)acrylamid und/oder Acrylestern, Poly-N-Vinylverbindungen von offenkettigen oder cyclischen Carbonsäureamiden. Die Mengen betragen im allgemeinen 1,5 bis 6 Gew.%, bezogen auf Polymerisat.



Als Emulgatoren können anionische, kationische und nichtionogene Netzmittel eingesetzt werden in Mengen von 1,5 bis 6 Gew.%, bezogen auf Polymerisat. Geeignete anionische Emulgatoren sind z.B. Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Sulfate von Hydroxyalkanolen, Alkyl- und Alkylaryldisulfonate, sulfonierte Fettsäuren, Sulfate und Phosphate von Alkyl- und Alkylarylpolyäthoxyalkanolen sowie Sulfobernsteinsäureester. Als kationische Emulgatoren sind z.B. Alkylammonium-, Alkylphosphonium- und Alkylsulfoniumsalze anwendbar.

10

Beispiele für geeignete nichtionische Emulgatoren sind Additionsprodukte von 5 bis 50 Mol Äthylenoxid an gerad- und verzweigt-kettige Alkylalkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, an Alkylphenole, an Carbonsäure, an Carbonsäureamide, an primäre und sekundäre Amine sowie Blockcopolymerisate von Propylenoxid mit Äthylenoxid.

Bevorzugt werden als Emulgiermittel nichtionogene und/oder anionische Emulgatoren in Mengen von 1,5 bis 6 Gew.%, auf Polymerisat bezogen, allein oder in Mischung mit Schutzkolloiden, bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.%, verwendet. Die Dispergiermittel können dosiert sowie auch vorgelegt werden.

Der pH-Wert während der Polymerisation wird zwischen pH 2 und 7, bevorzugt pH 3 bis 5, gehalten. Dafür können Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, oder Basen, wie z.B. Ammoniak, Amine, Natronlauge, Kalilauge, Calciumhydroxid, oder üblich Puffersalze, z.B. Alkaliacetate, Alkalicarbonat, Alkaliphosphate, zugegeben werden.

30

Als Radikalbildner werden die gebräuchlichen völlig oder teilweise wasserlöslichen Katalysatoren, insbesondere Peroxidverbindungen in Mengen von 0,02 bis 2 Gew.%, bezogen auf Monomere, verwendet. Beispiele solcher Radikalbildner sind Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat sowie tert.-Butylhydro-

35

peroxid, Azo-bis-(2-amidinpropan)hydrochlorid, oder Azo-bis-(2-cyanovaleriansäure). Sie können allein oder zusammen mit Reduktionsmitteln in Mengen von 0,02 bis 2 Gew.%, bezogen auf Monomere, wie z.B. Formaldehydnatriumsulfoxylat, Eisen-II-Salzen, Natriumdithionit, Natriumhydrogensulfit, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat oder Aminen als Redoxkatalysatoren verwendet werden.

Weiterhin ist das in der DE-PS 1 133 130 und der DE-PS 1 745 567 beschriebene Redoxkatalysatorsystem, das aus Edelmetallsolen der

- 0 VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente und anorganischen oder organischen Peroxiden sowie Wasserstoff als Reduktionsmittel und ggf. Schwermetallionen besteht, geeignet.

- 5 Bevorzugt werden Redoxkatalysatoren verwendet. Die Radikalbildner können ganz oder teilweise zu Beginn der Polymerisation vorgelegt und der Rest dosiert werden. Bevorzugt werden eine oder beide der Redoxkatalysatorkomponenten während der Polymerisation zudosiert.

- 0 Zur Regelung des Molekulargewichtes können bei der Polymerisation bekannte Polymerisationsregler, z.B. Mercaptane, Aldehyde oder Chlorkohlenwasserstoffe, zugesetzt werden.

- 5 Das Hauptanwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Copolymeren liegt in der Verwendung als Haftkleber. Haftkleber, vielfach auch als druckempfindliche Klebstoffe bezeichnet, werden meistens auf verschiedenste Trägermaterialien aufgebracht und in Form von selbstklebenden Materialien, wie z.B. Klebebändern oder Klebefolien, verwendet. Er muß die Eigenschaften der Klebrigkeit, Kohäsion und Adhäsion in möglichst hohem Maße in sich vereinigen.
- 10 Dabei muß er auf verschiedensten Substraten bereits bei leichtem Fingerdruck anhaften und sich vom verklebten Substrat ohne Zurückbleiben von Klebstoffresten, in manchen Fällen auch unter Zerstörung des Substrats, wieder ablösen lassen. Zudem ist Alterungsstabilität gefordert. Die erfindungsgemäßen Copolymeren weisen
- 15 diese Eigenschaften in hohem Maße auf. Sie können sowohl in Masse

- wie in organischen Lösungsmitteln gelöst, wie auch in wäßriger Emulsion als Haftkleber eingesetzt werden. Ein Zumischen von üblichen Zusätzen bis zu 50 % des Copolymeren ist oftmals sinnvoll. Beispiele solcher Zusätze sind Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und Harze. Beispiele für in Frage kommende Füllstoffe sind Kreiden, Leicht- und Schwerspat, feine Kaolinsorten, Glimmermehle und Talkumtypen. Als Pigmente können z.B. eingesetzt werden: Titan-  
dioxid, Zinkweiß und Lithopone. Brauchbare Weichmacher sind z.B. Diester der Phthalsäure mit Alkoholen mit 4 bis 13 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, außerdem Diester der Sebacinsäure bzw. der Adipinsäure mit Alkoholen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und Triester der Phosphorsäure mit Alkoholen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.
- 5
- 10
- 15 Als Harze kommen z.B. in Frage Kolophonium und Kolophoniumderivate, Tallharze, Kohlenwasserstoffharze, Polyterpenharze und Cumaron-Inden-Harze.
- 20 Als Anwendungsgebiete seien Klebebänder, Klebefolien, selbsthaftende Teppichböden- und Polyvinylchloridfußbödenbeläge, selbstklebende Etiketten, selbsthaftende Montageteile, wie Zierleisten und Haken genannt.
- 25 In den folgenden Beispielen werden Angaben über den Tack (Oberflächenklebrigkeit), Schälfestigkeit (Klebkraft) und Scherstandfestigkeit (Kohäsion) von mit den erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellten haftklebenden Beschichtungen gemacht.
- 30 Unter dem mehrmals benutzten Ausdruck "Klebestreifen" werden Streifen aus flexiblem, folienartigem Trägermaterial, beschichtet mit einem Film aus einer erfindungsgemäßen Dispersion verstanden.
- 35 Den zahlenmäßigen Angaben liegen folgende Bestimmungsmethoden zugrunde:

a) Tack (Oberflächenklebrigkeit):

Ein 20 cm langer und 2,5 cm breiter Klebestreifen (Trägermaterial: polymerweichmacherhaltiges PVC, 0,1 mm dick) wird in Form einer "Schlaufe" senkrecht hängend mit der Klebstoffschicht nach außen in den oberen Backen einer Zugprüfmaschine eingespannt. Anschließend wird die "Schlaufe" durch Zusammenfahren der beiden Backen der Zugprüfmaschine senkrecht mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/Minute auf eine waagrecht befestigte, sorgfältig gereinigte Glasplatte ohne Druckanwendung in einer Länge von etwa 3 cm aufgelegt. Danach erfolgt sofort mit gleicher Geschwindigkeit der Abzug des Klebestreifens von der Glasoberfläche. Die höchste für das Abziehen der "Schlaufe" benötigte Kraft wird als Maß für die Oberflächenklebrigkeit hergenommen.

Der angegebene Wert ist der Mittelwert aus 5 Einzelmessungen, wobei jedesmal ein frischer Klebestreifen und eine frische Glasoberfläche verwendet werden.

b) Schälfestigkeit (Klebkraft):

Ein 20 cm langer und 2,5 cm breiter Klebestreifen wird von einem Ende ausgehend in einer Länge von ca. 12 cm auf eine sorgfältig gereinigte Stahlplatte aus V4A blasenfrei aufgelegt. Durch 5-maliges Walzen (hin und her) mit einer 2,2 kg schweren, mit Silikon Gummi überzogenen Stahlwalze wird der Klebestreifen gedrückt. Nach 8-minütiger bzw. 24-stündiger Lagerung im Klimaraum bei 23° C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit wird der Klebestreifen mit einer Geschwindigkeit von 78 mm/Minute im 180°-Winkel über eine Länge von 5 cm abgezogen. Die dazu benötigte durchschnittliche Kraft wird gemessen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 5 Einzelmessungen.

c) Scherstandfestigkeit (Kohäsion):

Ein 5 cm langer und 2,5 cm breiter Klebestreifen wird mit einer Fläche von 2,5 cm x 2,5 cm so auf eine sorgfältig gereinigte Glasplatte blasenfrei aufgelegt, daß das restliche Stück des Klebestreifens über den Rand der Glasplatte hinausragt. Der Streifen wird durch Anwalzen (5 mal hin und her) mit einer mit Silikon-  
gummi überzogenen 2,2 kg schweren Stahlwalze angedrückt. Nach einer Verklebungszeit von 8 Minuten wird die Glasplatte so in einem Winkel von  $2^{\circ}$  zur Senkrechten (um Schälkräfte sicher auszuschließen) in einer Halterung befestigt, daß das freie Ende des Klebestreifens nach unten ragt. An diesem Ende wird ein Gewicht von 2 kg frei hängend befestigt. Das freie Ende des Klebestreifens und die Rückseite der Glasplatte schließen einen Winkel von  $178^{\circ}$  ein. Gemessen wird die Zeit bis sich der Klebestreifen unter dem Zug des Gewichtes von der Glasplatte löst. Die Messung wird im Klimaraum bei  $23^{\circ}$  C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 3 Einzelmessungen.

Die geprüften Klebstoffdispersionen wurden für alle Messungen mit einem Rakel in einer solchen Dicke auf die verschiedenen Trägerfolien aufgezogen, daß nach dem Trocknen eine gleichmäßige Polymerisatschicht von 24 bis 26 g/m<sup>2</sup> zurückblieb.

Die Reinigung der bei den Untersuchungen benutzten Glasoberfläche erfolgte durch (in der angegebenen Reihenfolge) mechanisches Entfernen von sichtbaren Verschmutzungen mit Hilfe von Wasser und ggf. Reinigungsmitteln, Lagerung in frischer Chromschwefelsäure, Lagern in einem Methyläthylketon-Bad und in einem Äthanol-Bad. Analog (ohne Chromschwefelsäure) wurden V4A-Oberflächen gereinigt. Vor der Benutzung der so gereinigten Testoberflächen werden die Platten mindestens 48 Stunden im Klimaraum bei  $23^{\circ}$  C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.

5 Zur Bestimmung der Naßfestigkeit wurde analog zum Vorgehen bei der Schälfestigkeitsmessung ein Klebestreifen aus polymerweicherhaltigem PVC, 0,1 mm stark, auf V4A verklebt und nach 3-tägiger Wasserlagerung des Klebeverbundes bei Raumtemperatur die Schälfestigkeit gemessen.

Beispiel 1:

10 In einem 16 l Druckreaktor mit Rührung, mehreren Zudosiermöglichkeiten, Kühl- und Heizeinrichtung sowie Manometer und Temperaturmessung werden in 4000 g Wasser 200 g Nonylphenolpolyglykoläther mit 20 Mol Äthylenoxid, 15 g Natriumdodecylbenzolsulfonat, 30 g Kaliumpersulfat, 100 g Acrylsäure und 165 g Acrylamid gelöst. Nach Spülen mit Stickstoff gibt man unter Rühren 2000 g Vinylacetat und 3000 g 2-Äthyl-hexylacrylat zu.  
15 Nach Verdrängen des Stickstoffs mit Äthylen wird auf 50° erwärmt und Äthylen mit einem Druck von 50 bar bis zum Sättigungsgleichgewicht aufgedrückt. Durch, der Polymerisation angepaßte, Zugabe einer Lösung von 15 g Formaldehydsulfoxylatnatrium in 700 g Wasser im Verlauf von 5 Stunden wird die Polymerisation  
20 durchgeführt. Der Äthylen Druck erniedrigt sich im Verlauf der Polymerisation auf 40 bar. Dann wird in einen 30 l Rührkessel entspannt und durch Rühren und leichtes Vakuum restliches Äthylen entfernt. Man erhält eine stabile Kunststoffdispersion, mit einer Viskosität von 3000 mPa.s und einem Festgehalt von  
25 55 %. Der K-Wert (nach Fikentscher, Cellulosechemie Bd 13, p 58, 1932; gemessen in 1 %-iger Tetrahydrofuranlösung) des Polymerisats beträgt 88, die Glasübergangstemperatur -42° C. Die Dispersion trocknet zu einem zähen, stark klebrigen Film auf. Eine Beschichtung von 25 µ Trockenstärke auf einer 100 µ  
30 starken PVC-Folie ergab gegen V4A verklebt folgende Prüfwerte: Tack 3.9 N/2,5 cm, Schälfestigkeit nach 8 Minuten 7 und nach 24 Stunden 12 N/2,5 cm. Die Scherstandfestigkeit betrug 660 Minuten, die Naßfestigkeit 7 N/2,5 cm.

Polymerzusammensetzung:

35 1,6 % Acrylsäure, 2,6 % Acrylamid, 18 % Äthylen, 31,1 % Vinylacetat, 46,7 % 2-Äthylhexylacrylat.

Beispiel 2:

- Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch anstelle von 165 g Acrylamid 180 g Methacrylamid zugesetzt und ein Monomergemisch aus 3000 g Vinylacetat und 2000 g Octylacrylat zugegeben. Der Äthylendruck wird auf 75 atü eingestellt und nach Polymerisationsbeginn 4 Stunden lang dabei gehalten. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festgehalt von 60 %. Der K-Wert ist 67, die Glasübergangstemperatur  $-48^{\circ}$ . Die Dispersion bildet einen zähen, klebrigen Film.
- 10 Polymerzusammensetzung:  
1,5 % Acrylsäure, 2,7 % Methacrylamid, 22 % Äthylen, 44,3 % Vinylacetat, 29,5 % Octylacrylat.

Beispiel 3:

- 15 Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch ein Monomergemisch aus 2000 g Vinylacetat und 1000 g 2-Äthylhexylacrylat und 165 g Acrylamid vorgelegt. 15 Minuten nachdem die Polymerisation eingesetzt hat, werden weitere 2000 g 2-Äthylhexylacrylat im Verlauf von 2,5 Stunden konstant zudosiert. Die Dispersion ist stabil, hat einen Festgehalt von 54 %. Der K-Wert beträgt 85, die Glasübergangstemperatur  $-41^{\circ}$ . Die Dispersion trocknet zu einem zähen, sehr klebrigen Film auf.
- 20 Polymerzusammensetzung:  
1,6 % Acrylsäure, 2,6 % Acrylamid, 17 % Äthylen, 31,5 % Vinylacetat, 47,3 % 2-Äthylhexylacrylat.
- 25

- Eine Beschichtung von 25  $\mu$  Trockenstärke auf einer 100  $\mu$  starken PVC-Folie ergab gegen V4A Stahl verklebt folgende Prüfwerte: Tack 5,8 N/2,5 cm, Schälfestigkeit nach 8 Minuten 6 und nach 24 Stunden 17 N/2,5 cm. Die Scherstandfestigkeit betrug 420 Minuten.
- 30

Vergleichsbeispiel:

- Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch kein Acrylamid zugesetzt. Man erhält eine stabile Kunststoffdispersion mit einem Festgehalt von 55 Gew.%. Der weiche Film ist sehr klebrig. Der
- 35

K-Wert des Polymerisats beträgt 91, die Glasübergangstemperatur  $-45^{\circ}$  C.

Polymerzusammensetzung:

5 1,6 % Acrylsäure, 18 % Äthylen, 32,2 % Vinylacetat, 48,2 % 2-Äthylhexylacrylat.

Eine Beschichtung von 25  $\mu$  Trockenstärke auf einer 100  $\mu$  starken PVC-Folie ergab gegen V4A Stahl verklebt folgende Prüfwerte: Tack 7.4 N/2,5 cm, Schälfestigkeit nach 8 Minuten 8 und nach 24 Stunden 10 15 N/2,5 cm. Die Scherstandfestigkeit betrug nur 80 Minuten.

Beispiel 4:

Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch 300 g Acrylamid vorgelegt. In der Dosierung von 2000 g 2-Äthylhexylacrylat werden 15 10 g Allylmethacrylat gelöst und mitzudosiert. Man erhält eine stabile Dispersion. Die Glasübergangstemperatur ist  $-40^{\circ}$  C. Die Dispersion trocknet zu einem zähen klebrigen Film auf.

Polymerzusammensetzung:

20 1,5 % Acrylsäure, 4,6 % Acrylamid, 17 % Äthylen, 30,7 % Vinylacetat, 46 % 2-Äthylhexylacrylat, 0,15 % Allylmethacrylat.

Beispiel 5:

In einem Reaktionsgefäß wie in Beispiel 1 werden 4000 g Wasser, 100 g eines Natrium-Nonylphenolpolyäthylenglykoläthersulfats mit 25 10 Mol Äthylenoxid, 150 g eines Tridecylpolyäthylenglykoläthers 15 Mol Äthylenoxid und 20 g Acrylamid gelöst. Nach Spülen mit Stickstoff gibt man 2500 g Vinylacetat und 600 g Decylacrylat unter Rühren zu. Nach Verdrängen des Stickstoffs mit Äthylen wird auf  $50^{\circ}$  C erwärmt. Äthylen wird mit einem Druck von 55 bar 30 aufgedrückt. Die Polymerisation wird durch Beginn einer gleichzeitigen Zugabe von einer Lösung von 40 g Ammoniumpersulfat in 400 g Wasser und 20 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 400 g Wasser, die über 4 Stunden verteilt zugegeben werden, gestartet. 15 Minuten nach Einsetzen der Polymerisation wird mit der Zu- 35 dosierung von 1900 g Decylacrylat und einer zweiten Dosierung



von 180 g Acrylamid in 300 g Wasser, die innerhalb von zwei Stunden konstant zudosiert werden, begonnen. Nach 4,5 Stunden Polymerisationszeit wird abgekühlt und die Dispersion entspannt. Man erhält eine stabile Dispersion, die zu einem zähen klebrigen Film auf trocknet. Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats ist  $-53^{\circ}\text{C}$ , der K-Wert 85.

Polymerzusammensetzung:

3,3 % Acrylamid, 13,5 % Äthylen, 41,6 % Vinylacetat, 41 % Decylacrylat.

#### Beispiel 6:

In einem Reaktor wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 3600 g Wasser, 5 g eines Sulfobernsteinsäurehalbester-di-natriumsalzes mit einem Alkyl-( $\text{C}_{12}$ )-polyäthylenglykoläther mit 6 ÄO, 6 g Natriumvinylsulfonat und 100 mg Eisenammoniumsulfat gelöst und durch Spülen mit Stickstoff von Luftsauerstoff befreit. Dann werden von dem Monomerengemisch aus 2400 g Vinylacetat und 3600 g 2-Äthylhexylacrylat 600 g unter Rühren zugegeben, mit Äthylen der Sauerstoff verdrängt und 50 bar Äthylen aufgedrückt. Durch Zupumpen von je  $50\text{ cm}^3$  einer Lösung von 40 g Ammoniumpersulfat in 500 g Wasser und  $50\text{ cm}^3$  einer Lösung von 20 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 500 g Wasser wird die Polymerisation gestartet. Nach dem Start werden die beiden Dosierungen mit  $50\text{ cm}^3/\text{Stunde}$  weitergeführt. 20 Minuten nach dem Polymerisationsbeginn werden das übrige Monomerengemisch mit  $800\text{ cm}^3/\text{Stunde}$  sowie eine Dosierung C) bestehend aus 240 g Acrylamid, 120 g eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 5 mPa.s (4 %-ig) und einem Hydrolysegrad von 100, 70 g eines Natriumlaurylpolyäthylenglykoläthersulfats (mit 3 Mol ÄO),  $10\text{ cm}^3$  Ammoniak (30 %-ig) in  $1000\text{ cm}^3$  Wasser mit einer Dosiergeschwindigkeit von  $200\text{ cm}^3/\text{Stunde}$  zugegeben. Nach Beendigung der Dosierung der Monomeren und der Dosierung C) läßt man die restliche Menge des Redoxkatalysators innerhalb einer Stunde zufließen. 30 Minuten danach wird abgekühlt und die Dispersion, nachdem der pH-Wert mit Ammoniak auf 7 gestellt wurde, entspannt. Man erhält eine stabile Dispersion, die zu einem klebrigen Film auf trocknet. Die Glasübergangstemperatur beträgt  $-41^{\circ}\text{C}$ .

Polymerzusammensetzung:

3,2 % Acrylamid, 18 % Äthylen, 31,5 % Vinylacetat, 47,3 % 2-Äthylhexylacrylat.

- 5 Eine Beschichtung von 25  $\mu$  Trockenstärke auf verschiedenen Folien gegen V4A Stahl verklebt ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Verklebungswerte.

Beispiel 7:

- 10 In einem Reaktor wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden in 4000 g Wasser 250 g Nonylphenolpolyäthylenglykoläther mit 23 Mol Äthylenoxid, 30 g Dodecylbenzolsulfonat-Natrium, 100 g Methacrylsäure, 100 g Acrylamid und 120 g N-Vinylpyrrolidon gelöst. Nach Spülen mit Stickstoff werden 2000 g Vinylacetat und 600 g 2-Äthylhexylacrylat
- 15 zugegeben. Nach Verdrängen des Stickstoffs mit Äthylen wird auf 60° erwärmt und Äthylen mit einem Druck von 60 bar bis zum Sättigungsgleichgewicht aufgedrückt. Durch gleichzeitige Zudosierung einer Lösung von 30 g Ammoniumpersulfat in 500 ml Wasser und einer Lösung von 15 g Formaldehydsulfoxylatnatrium in 500 ml Wasser mit einer Do-
- 20 siergeschwindigkeit von 150 ml/Stunde wird die Polymerisation gestartet. 15 Minuten nachdem die Polymerisation eingesetzt hat, wurden weitere 2400 g 2-Äthylhexylacrylat im Verlauf von 2,5 Stunden gleichmäßig zudosiert. Es wird noch 1,5 Stunden bei 60° gehalten, dann in einen 30 l Rührkessel entspannt und restliches Äthylen durch leichten
- 25 Unterdruck unter Rühren entfernt. Man erhält eine stabile Kunststoffdispersion mit einer Viskosität von 300 mPa.s bei einem Festgehalt von 58 %. Der Äthylengehalt des Polymeren beträgt 20 Gew.%, der K-Wert 92. Die Glasübergangstemperatur ist -46° C. Die Dispersion trocknet zu einem stark klebrigen Film mit guter Kohäsion auf.

30

Die Polymerzusammensetzung: 45 % 2-Äthylhexylacrylat, 30 % Vinylacetat, 20 % Äthylen, 1,5 % Acrylamid, 1,5 % Methacrylsäure, 1,9 % N-Vinylpyrrolidon.

35

Eine Beschichtung von 25  $\mu$  Trockenfilmstärke auf einer 100  $\mu$  starken PVC-Folie gegen V<sub>4A</sub> verklebt ergab folgende Prüfwerte: Tack 7,0 N/2,5 cm, Schälfestigkeit nach 8 Minuten 4 N/2,5 cm und nach 24 Stunden 9,5 N/2,5 cm. Die Scherstandfestigkeit betrug 800 Minuten, die Naßfestigkeit 7,5 N/2,5 cm.

Tabelle 1: Beispiel 6, aufgezogen auf verschiedenen Trägerfolien

Trägerfolie	Tack (N/2,5 cm)	Schälfestigkeit (N/2,5 cm) nach einer Verklebungszeit von 8 Min. 2 1/2 h	Scherstandfestigkeit (Minuten)
PVC; 0,1 mm monomerweichmacher- haltig	5,3	6	18
PVC; 0,1 mm polymerweichmacher- haltig	3,3	5	8
Polyester 0,036 mm	3,5	4	7
Polypropylen 0,03 mm	4,1	5	8

> 3 800

> 1 000

> 1 000

> 1 000

0017986

Wa 7850-L

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Copolymerisat aus

a) 10 - 30 Gew.% Äthylen

b) 30 - 69 Gew.% Acrylsäureester von Alkoholen mit  
4 bis 12 Kohlenstoffatomen

c) 20 - 55 Gew.% Vinylacetat

d) 0,5 - 8 Gew.% Monomere der allgem. Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}'-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}(\text{R}'')}{\text{C}}}$  <sub>2</sub>

wobei  $\text{R}' = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$

$\text{R}'' = \text{H}$  oder Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert, ist.

e) 0 - 8 Gew.% weiterer olefinisch ungesättigter Monomere mit einer Glasübergangstemperatur von  $-20$  bis  $-60^\circ \text{C}$  und einem K-Wert nach Fikentscher, gemessen in Tetrahydrofuran, von 50 bis 180.

HEA  
HPA

2. Haftkleber, enthaltend Copolymere entsprechend Anspruch 1.

3. Wäßrige Haftkleberdispersionen, enthaltend

40 - 60 Gew.%, bezogen auf Dispersion von Copolymeren  
entsprechend Anspruch 1

1,5 - 8 Gew.%, bezogen auf Copolymere von Emulgatoren  
und/oder Schutzkolloiden und

34 - 59 Gew.%, bezogen auf Dispersion an Wasser.

4. Copolymerisate entsprechend Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Komponente d) Acryl-  
amid oder Methacrylamid ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten entsprechend  
Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß

b) 30 - 69 Gew.% Acrylsäureester von Alkoholen mit  
4 bis 12 Kohlenstoffatomen,

c) 20 - 55 Gew.% Vinylacetat,

d) 0,5 - 8 Gew.% Monomere der allgem. Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}'-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}(\text{R}'')}{\text{C}}}$  <sub>2</sub>

- e) 0 - 8 Gew.% weiterer olefinisch ungesättigter Monomerer  
unter einem Äthyldruck von 20 bis 120 bar  
radikalisch bei 10 bis 90° C in einem  
Druckgefäß polymerisiert werden.

6. Verfahren zur Herstellung von Copolymeren nach Anspruch 1  
durch Polymerisation von

b) 30 - 69 Gew.% Acrylsäureester

c) 20 - 55 Gew.% Vinylacetat

d) 0,5 - 8 Gew.% Monomerer der allgem. Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}'-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}(\text{R}'')}{\text{C}}}$  2

e) 0 - 8 Gew.% weiterer olefinisch ungesättigter Monomerer  
in wäßriger Emulsion in Gegenwart von  
1,5 - 8 Gew.% Emulgatoren und/oder Schutz-  
kolloide, bezogen auf Polymerisat sowie  
Radikalbildner unter einem Äthyldruck  
von 20 bis 120 bar und einer Temperatur  
von 10 bis 90° C in einem Druckgefäß.

7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß die Komponente d) vor Beginn der  
Polymerisation im Druckgefäß insgesamt vorgelegt wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0017986

EP 80 10 2059

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

## KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. P)

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
-----------	---	-------------------

A	<u>DE - A - 2 140 721</u> (WACKER-CHEMIE)	
---	---	--

--

A	<u>DE - A - 1 594 207</u> (PPG IND.)	
---	--------------------------------------	--

.. -----

C 08 F 218/08  
220/18  
C 09 J 3/14

## RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. P)

C 08 F 218/00  
218/04  
218/08  
220/16  
220/18  
210/00  
210/02

## KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X: von besonderer Bedeutung  
A: technologischer Hintergrund  
O: nichtschriftliche Offenbarung  
P: Zwischenliteratur  
T: der Erfindung zugrunde  
liegende Theorien oder  
Grundsätze  
E: kollidierende Anmeldung  
D: in der Anmeldung angeführtes  
Dokument  
L: aus andern Gründen  
angeführtes Dokument  
&: Mitglied der gleichen Patent-  
familie, übereinstimmendes  
Dokument

☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort

Den Haag

Abschlußdatum der Recherche

04-08-1980

Prüfer

CAUWENBERG